

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

| | |
|--|--|
| (19) 【発行国】 | (19)[ISSUING COUNTRY] |
| 日本国特許庁 (J P) | Japan Patent Office (JP) |
| (12) 【公報種別】 | (12)[GAZETTE CATEGORY] |
| 公開特許公報 (A) | Laid-open Kokai Patent (A) |
| (11) 【公開番号】 | (11)[KOKAI NUMBER] |
| 特 開 2002-53321(P2002-53321A) | Unexamined Japanese Patent 2002-53321(P2002-53321A) |
| (43) 【公開日】 | (43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] |
| 平成 1 4 年 2 月 1 9 日 (2 0 0 2 . 2 . 1 9) | February 19, Heisei 14 (2002. 2.19) |
| (54) 【発明の名称】 | (54)[TITLE OF THE INVENTION] |
| リチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法、並びにその用途 | Lithium manganese complex oxide, its manufacturing method, and its application |
| (51) 【国際特許分類第 7 版】 | (51)[IPC 7] |
| C01G 45/00 | C01G 45/00 |
| H01M 4/02 | H01M 4/02 |
| 4/58 | 4/58 |
| 10/40 | 10/40 |
| 【 F I 】 | [FI] |
| C01G 45/00 | C01G 45/00 |
| H01M 4/02 C | H01M 4/02 C |
| 4/58 | 4/58 |
| 10/40 Z | 10/40 Z |

| | | | | |
|------------------------------|-----|---------------------------------|------------|-------------|
| 【審査請求】 | 未請求 | [REQUEST FOR EXAMINATION] | No | |
| 【請求項の数】 | 6 | [NUMBER OF CLAIMS] | 6 | |
| 【出願形態】 | O L | [FORM OF APPLICATION] | Electronic | |
| 【全頁数】 | 8 | [NUMBER OF PAGES] | 8 | |
| (21) 【出願番号】 | | (21)[APPLICATION NUMBER] | | |
| 特 | 願 | Japanese | Patent | Application |
| 2000-238020(P2000-238020) | | 2000-238020(P2000-238020) | | |
| (22) 【出願日】 | | (22)[DATE OF FILING] | | |
| 平成 1 2 年 8 月 7 日 (2 0 0 0 . | | August 7, Heisei 12 (2000. 8.7) | | |
| 8 . 7) | | | | |
| (71) 【出願人】 | | (71)[PATENTEE/ASSIGNEE] | | |
| 【識別番号】 | | [ID CODE] | | |
| 000109255 | | 000109255 | | |
| 【氏名又は名称】 | | [NAME OR APPELLATION] | | |
| チタン工業株式会社 | | Titan Kogyo K.K. | | |
| 【住所又は居所】 | | [ADDRESS OR DOMICILE] | | |
| 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 | | | | |
| 番地の 2 5 | | | | |
| (72) 【発明者】 | | (72)[INVENTOR] | | |
| 【氏名】 | | [NAME OR APPELLATION] | | |
| 真嶋 宏 | | Majima, Hiroshi | | |
| 【住所又は居所】 | | [ADDRESS OR DOMICILE] | | |
| 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 | | | | |

番地の 2 5 チタン工業株式会
社内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

佐貫 須美子

Sanuki, Sumiko

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

富山県射水郡小杉町中太閤山 5
丁目 1 6 番地

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

久保田 守

Kubota, Mamoru

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8
番地の 2 5 チタン工業株式会
社内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

中原 清

Nakahara, Kiyoshi

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8
番地の 2 5 チタン工業株式会
社内

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

中島 良介

Nakajima, Ryosuke

【住所又は居所】

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8
番地の 2 5 チタン工業株式会
社内

[ADDRESS OR DOMICILE]**(74) 【代理人】****(74)[AGENT]****【識別番号】**

100089705

[ID CODE]

100089705

【弁理士】**[PATENT ATTORNEY]****【氏名又は名称】**

社本 一夫 (外 4 名)

[NAME OR APPELLATION]

Morimoto, Kazuo (and 4 others)

【テーマコード (参考)】

4G048

5H029

5H050

[THEME CODE (REFERENCE)]

4G048

5H029

5H050

【F ターム (参考)】4G048 AA04 AB01 AB05 AC06
AD04 AD06 AE05

5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03

AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03

DJ16 HJ02 HJ05 HJ07 HJ14

HJ19

5H050 AA07 AA08 BA17 CA09

FA17 GA02 HA02 HA05 HA07

HA14

[F TERM (REFERENCE)]4G048 AA04 AB01 AB05 AC06 AD04 AD06
AE05

5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK03 AL12 AM03

AM05 AM07 BJ03 DJ16 HJ02 HJ05 HJ07 HJ14

HJ19

5H050 AA07 AA08 BA17 CA09 FA17 GA02

HA02 HA05 HA07 HA14

(57) 【要約】**(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]****【課題】****[SUBJECT OF THE INVENTION]**

電極活物質として充填性に優れた緻密かつ均一な組成を有する葡萄房状の粒子形状をもつリチウムマンガン複合酸化物、これを粉砕工程や繰返し熱処理工程無しに安価に製造する方法、及び該リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極活物質、並びに該正極活物質を用いた高性能なリチウム二次電池を提供する。

It provides lithium manganese complex oxide with the grape fringe-like particle shape which has the precise and uniform composition which was excellent in filling property as an electrode active material, the method of cheaply manufacturing this without a pulverization process or a repeating heat treatment process, the positive electrode active material using this lithium manganese complex oxide, and the highly efficient lithium secondary battery using this positive electrode active material.

【解決手段】

本発明に関わるリチウムマンガン複合酸化物は、 LiMn_2O_4 を主成分としほぼ球形の一次粒子形状を葡萄の房状に集合させた二次粒子形状を有し、該二次粒子形状のメジアン径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ である。これを正極活物質として使用してリチウム二次電池を製造する。

[PROBLEM TO BE SOLVED]

Lithium manganese complex oxide related to this invention has LiMn_2O_4 as a main component, and has the second-particle shape in which the almost spherical primary-particle shape is gathered in the shape of a grape fringe, and the median sizes of this second-particle shape is 1 to 100 micrometer, and specific-surface-area is $0.1\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$. It manufactures a lithium secondary battery, using this as a positive electrode active material.

【特許請求の範囲】**[CLAIMS]****【請求項 1】**

主成分が LiMn_2O_4 であり、ほぼ球形の一次粒子形状を葡萄房状に集合させた二次粒子形状を有し、該二次粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物。

[CLAIM 1]

Lithium manganese complex oxide, in which the principal component is LiMn_2O_4 , and it has the second-particle shape in which the almost spherical primary-particle shape is gathered in the shape of a grape fringe, and this second particle diameter is 1 to 100 micrometer, and the specific-surface-area is $0.1\text{-}10 \text{ m}^2/\text{g}$.

【請求項 2】

前記一次粒子径が0.1～0.2 μm であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムマンガ複合酸化物。

[CLAIM 2]

Lithium manganese complex oxide of Claim 1, in which said primary particle diameter is 0.1 to 0.2 micrometer.

【請求項 3】

X線回折法による結晶形 ϵ - MnO_2 を主成分とし、比表面積100～300 m^2/g 、粒子径50 μm 以下の葡萄房状の二次粒子形状を有する ϵ -二酸化マンガと、水溶性リチウム化合物とをLi/Mnのモル比0.50～0.60で湿式混合する工程と、該混合液をリチウムマンガ複合酸化物の前記粒子形状が保持されるように乾燥した後、500～900℃で熱処理する工程とからなることを特徴とするリチウムマンガ複合酸化物の製造方法。

[CLAIM 3]

The manufacturing method of lithium manganese complex oxide which is constitute of the process where the wet blending of the ϵ -manganese dioxide which has crystal-form ϵ - MnO_2 by a X ray diffraction method as a main component, and the specific surface area is 100-300 m^2/g and had the second-particle shape of the grape fringe whose particle diameter is 50 micrometer or less, and the water-soluble lithium compound, is carries out by the molar ratio 0.50-0.60 of Li/Mn, and the process where it heat-processes at 500 - 900 degrees C after drying this mixed liquid so that said particle shape of lithium manganese complex oxide may be maintained.

【請求項 4】

請求項1又は2に記載のリチウムマンガ複合酸化物、または、請求項3に記載の製法により得られたリチウムマンガ複合酸化物を正極活物質として用いた電池用正極。

[CLAIM 4]

The battery positive electrode using lithium manganese complex oxide of Claim 1 or 2, or lithium manganese complex oxide obtained by the manufacturing method of Claim 3 as a positive electrode active material.

【請求項 5】

請求項1又は2に記載のリチウムマンガ複合酸化物、または、請求項3に記載の製法によ

[CLAIM 5]

The lithium secondary battery using lithium manganese complex oxide of Claim 1 or 2, or lithium manganese complex oxide obtained by

り得られたリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池。

the manufacturing method of Claim 3 as a positive electrode active material.

【請求項 6】

少なくとも初期放電容量が 120 mAh/g 以上、又は 20 サイクル目の放電容量維持率が 80% を越えたコイン電池であることを特徴とする請求項 5 に記載のリチウム二次電池。

[CLAIM 6]

A lithium secondary battery of Claim 5 which is the coin battery at least whose initial-stage discharge capacity is 120 mAh/g or more, or the discharge capacity maintenance factor or the 20th cycle exceeds 80%.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]****【0001】****[0001]****【発明の属する技術分野】**

本発明は、リチウム二次電池の活物質として有用なリチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法並びにそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

[TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

This invention relates to lithium manganese complex oxide useful as an active material of a lithium secondary battery, its manufacturing method, and the lithium secondary battery using it.

【0002】**[0002]****【従来の技術】**

リチウムマンガン複合酸化物であるマンガン酸リチウムは、一般式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ で表され、代表的なものとしてスピネル構造の LiMn_2O_4 がある。この LiMn_2O_4 は原料 Mn の資源としての埋蔵量が Co より多いこ

[PRIOR ART]

Lithium manganate which is lithium manganese complex oxide is expressed with General formula $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$, and LiMn_2O_4 of the spinel structure is the typical.

This LiMn_2O_4 attracts attention as a cheap positive-electrode material for lithium secondary batteries since the LiMn_2O_4 reserves as

とから安価なりチウム二次電池用正極材料として注目されている。

【0003】

スピネル構造の LiMn_2O_4 は、層状構造のリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物に比べて理論密度が小さく、理論電気容量が小さい。この点で高容量電池の活物質としてはリチウムコバルト酸化物やリチウムニッケル酸化物と比べ不利である。そこで、 LiMn_2O_4 の充填性を上げるため、合成原料には緻密な酸化マンガンが使用されてきた。しかしながら、一般的に固相反応での合成では、均一組成の合成物を得るには緻密でない微細な原料を使用する方が有利とされている。

【0004】

このような観点から、 LiMn_2O_4 の合成においては、緻密で粒子の大きいマンガン化合物を原料とし、熱処理や機械的粉碎を繰り返すことで、充填性が高く、組成も均一な LiMn_2O_4 を得る方法が用いられている（例えば特開平8-2921号公報）。

【0005】

resources of a raw material Mn is more than Co.

[0003]

LiMn_2O_4 with the spinel structure has a smaller theoretical density compared with the lithium cobalt oxide and lithium nickel oxide with layer structure, and its theoretical electric capacity is small.

It is disadvantageous at this point as an active material of a high capacity battery compared with a lithium cobalt oxide or a lithium nickel oxide.

Then, in order to raise the filling property of LiMn_2O_4 , the precise manganese oxide has been used for a composition raw material.

However, generally, by composition by a solid phase reaction, it is thought that it is more advantageous to use the fine raw material which is not precise for obtaining the composite of a uniform composition.

[0004]

From such a viewpoint, in composition of LiMn_2O_4 , the method where it uses manganese compound which is precise and whose particles are large as a raw material, by repeating heat processing and mechanical pulverization, it obtains LiMn_2O_4 whose filling property is high, and in addition, the composition is uniform is used (for example, Unexamined-Japanese-Patent Heisei No. 8-2921).

[0005]

しかしながら、従来の製造方法により得られるマンガン酸リチウムは形状が不均一となり、流動性が悪く緻密な LiMn_2O_4 電極層を得ることが難しい。また、電極作製時の導電剤や結着剤との混合時のハンドリングが悪く、均一な混合が困難である。

However, since the shape of the lithium manganate obtained by the manufacturing method of the past becomes un-uniform and the fluidity is bad, it is difficult to obtain a precise LiMn_2O_4 electrode layer with it.

Moreover, the handling with the electroconductive agent at the time of electrode production and with a binder at the time of mixing is bad, and uniform mixing is difficult.

【0006】

一方、 LiMn_2O_4 は、 Mn^{3+} のヤーンテラー効果による相転移が原因と考えられるサイクル特性の悪さ、高温における Mn の電解液への溶出等の問題がある。これらの改善を目的に Mn の異種元素置換が提案されている（例えば特開平 11-71115 号公報）。

[0006]

On the other hand, LiMn_2O_4 has problems, such as the badness of the cycle property that the phase transition by the Jahn Teller effect of Mn^{3+} is considered to be the cause, and an elution to the electrolyte of Mn at high temperature.

The different type element substitution of Mn is proposed for the purpose of these improvements (for example, Unexamined-Japanese-Patent Heisei No. 11-71115).

【0007】

異種元素置換マンガン酸リチウムはヤーンテラー歪みの抑制及び Mn の溶出量を減少し、サイクル特性を改善するが、このためにはより均一組成であることが要求される。

[0007]

Different type element substitution lithium manganate suppresses a yarn teller distortion, and reduces the elution amount of Mn , and improves a cycle property.

However, for that, to be a uniform composition more is required.

【0008】**[0008]**

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、電極活物質として充

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

This invention makes it a problem to provide

填性に優れた緻密かつ均一な組成を有する葡萄房状の粒子形状をもつリチウムマンガン複合酸化物、これを粉砕工程や繰り返し熱処理工程無しに安価に製造する方法、及び該リチウムマンガン複合酸化物を用いた正極活物質、並びに該正極活物質を用いた高性能なリチウム二次電池を提供することを課題とする。

lithium manganese complex oxide with the grape fringe-like particle shape which has the precise and uniform composition which was excellent in filling property as an electrode active material, the method of cheaply manufacturing this without a pulverization process or a repeating heat treatment process, the positive electrode active material using this lithium manganese complex oxide, and the highly efficient lithium secondary battery using this positive electrode active material.

【0009】

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、 LiMn_2O_4 の合成原料として一般的に使用されている $\gamma\text{-MnO}_2$ や二酸化マンガンを経過して得られる Mn_2O_3 に代えて、比表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ で平均二次粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以下の葡萄房状の粒子形状を有する $\varepsilon\text{-MnO}_2$ と、水溶性リチウム化合物とを混合し、特定の方法で生成したリチウムマンガン複合酸化物が特定の形状、寸法を有する二次粒子を形成し、このような葡萄房状で特定の粒度を有するリチウムマンガン複合酸化物が電極作製時の操作性等に優れ、かつ該リチウムマンガン複合酸化物を使用した非水溶媒系リチウム二次電池が優れた充・放電特性を示すこ

[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

The present inventors repeated earnest research so that they should attain the above-mentioned objective.

As a result, by replacing with Mn_2O_3 obtained by heat-processing of $\gamma\text{-MnO}_2$ or manganese dioxide currently generally used as a composition raw material of LiMn_2O_4 , and mixing $\varepsilon\text{-MnO}_2$ which has the particle shape of a grape fringe whose specific surface area is $100\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$, and the average second particle diameter is 50 micrometer or less, and a water-soluble lithium compound, it finds out that the lithium manganese complex oxide formed by the specific method forms the second particle which has a specific shape and the dimension, lithium manganese complex oxide which has a specific particle size in the shape of a grape fringe is excellent in operativity etc. at the time of electrode production, and the nonaqueous-solvent type lithium secondary battery which uses this lithium manganese

とを見い出し、本発明を完成させた。

complex oxide shows excellent the charge-and-discharge property, and it completed this invention.

【0010】

すなわち、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、主成分が LiMn_2O_4 であり、ほぼ球形の一次粒子形状を葡萄房状に集合させた二次粒子形状を有し、該二次粒子径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、比表面積が $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。本発明のリチウムマンガン複合酸化物において、前記一次粒子径が $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 近傍であるとよい。

[0010]

That is, the principal component of lithium manganese complex oxide of this invention is LiMn_2O_4 .

It has the second-particle shape in which the almost spherical primary-particle shape is gathered in the shape of a grape fringe, this second particle diameter is 1 to 100 micrometer, and the specific-surface-area is $0.1\text{-}10 \text{m}^2/\text{g}$.

In lithium manganese complex oxide of this invention, it is good that micrometer said primary particle diameter is in about 0.1 to 0.2

【0011】

また、本発明の製造方法は、X線回折法による結晶形 $\epsilon\text{-MnO}_2$ を主成分とし、比表面積 $100 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径 $50 \mu\text{m}$ 以下の葡萄房状の二次粒子形状を有する ϵ -二酸化マンガんと、水溶性リチウム化合物とを Li/Mn のモル比 $0.50 \sim 0.60$ で湿式混合する工程と、該混合液をリチウムマンガン複合酸化物の前記粒子形状が保持されるように乾燥した後、 $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理する工程とからなることを特徴とする。

[0011]

Moreover, the manufacturing method of this invention is constituted of the process where the wet blending of the ϵ -manganese dioxide which has crystal-form $\epsilon\text{-MnO}_2$ by a X ray diffraction method as a main component, and the specific surface area is $100\text{-}300 \text{m}^2/\text{g}$ and had the second-particle shape of the grape fringe whose particle diameter is 50 micrometer or less, and the water-soluble lithium compound, is carries out by the molar ratio 0.50-0.60 of Li/Mn ,

and the process where it heat-processes at $500 \sim 900$ degrees C after drying this mixed liquid so that said particle shape of lithium manganese complex oxide may be maintained.

【0012】

[0012]

また、本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いて充・放電特性の優れた電池用正極を作製することができる。

Moreover, the battery positive electrode which was excellent in the charge-and-discharge property is producible using lithium manganese complex oxide based on this invention as a positive electrode active material.

【0013】

さらに、前記正極活物質を用いてリチウム二次電池を作製することができ、コイン電池にあつては、少なくとも初期放電容量が120mAh/g以上、又は20サイクル目の放電容量維持率が80%以上である非水溶媒系リチウムイオン二次電池を作製することができる。

[0013]

Furthermore, a lithium secondary battery can be produced using said positive electrode active material, and as for a coin battery, the nonaqueous-solvent type rechargeable lithium-ion battery at least whose initial-stage discharge capacity is 120 mAh/g or whose discharge capacity maintenance factor of the 20th cycle is 80 % or more is producible.

【0014】**【発明の実施の形態】**

本発明のリチウムマンガン複合酸化物の化学組成は、主成分が LiMn_2O_4 からなることを特徴とするが、これは、粉末を使用したX線回折図のピークがJCPDS (Joint committee on powder diffraction standards) : No. 35-782に示される LiMn_2O_4 と一致し又は同等であればよい。

[0014]**[EMBODIMENT OF THE INVENTION]**

Although the chemical composition of lithium manganese complex oxide of this invention is characterized that a principal component is made up of LiMn_2O_4 , this means that it is good if the peak of a X-ray-diffraction figure in which a powder is used is the same or equivalent to LiMn_2O_4 shown in JCPDS(Joint committee on powder diffraction standards):No. 35-782.

【0015】

また、本発明のリチウムマンガン複合酸化物は、主成分を前記 LiMn_2O_4 とし、その形態は1 μm に満たない微細な一次粒

[0015]

Moreover, as for the lithium manganese complex oxide of this invention, the principal component is said LiMn_2O_4 , as for the form, the fine primary particle which is less than 1

子が二次粒子径（メジアン径）で1～100 μm の集合単位を形成している。これを電子顕微鏡等で観察すれば、各一次粒子は均質なほぼ球形を維持しつつ集合体である二次粒子形状においても粒の揃った葡萄房状の適宜な結合状態を有することが判る。すなわち、粒径の均一な一次粒子が適宜な数で集合することにより、二次粒子は粒度分布の良い均一な粒子径で、均質且つ自然な房形状となっている。この房形状の基となる一次粒子は粒径（メジアン径）が0.1～0.2 μm 程度の微粒子であることが好ましい。このような房形態の性状により、電池の正極活物質として用いる場合において、充填性に優れ、従来における粒子形状や粒子径（一次粒子又は二次粒子）が不揃いのものに比べて緻密な活物質層を形成できる。また、ハンドリングが良好で、導電剤や結着剤との混合が均一となる。充填性やハンドリングの向上には主に、粒度分布の良い二次粒子径を有すること及びその形状が葡萄房状であることが寄与する。

micrometer forms the convergence unit of 1-100 micrometer with the second particle diameter (median size).

If this is observed with an electron microscope etc., it turns out that the while each first particles maintains a homogeneous globular form roughly, and as for the second-particle shape which is an aggregate, it has the proper combined state of the shape of a grape fringe whose granule was equal.

That is, when primary particles with a uniform particle diameter gather by a proper number, a second particle is the uniform particle diameter whose particle size distribution is good, and constitutes a homogeneous and natural fringe shape.

As for the primary particle which becomes the base of this fringe shape, it is desirable that particle diameters (median size) are the microparticles which are about 0.1 to 0.2 micrometer.

Due to such fringe form characteristics, when using as a positive electrode active material of a battery, it excels in filling property, the particle shape and particle diameter (the primary particle or second particle) in the past can form a precise active-material layer compared with an irregular thing.

Moreover, handling is good, and mixing with an electroconductive agent and a binder becomes uniform.

Mainly having a second particle diameter whose particle size distribution is good, and that the shape is a grape fringe-like contribute to an improvement of filling property or handling.

【0016】

さらに、緻密な活物質層を形成する目的及び高温におけるMnの溶出を最小にする目的で、比表面積は $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ がよく、 $0.1 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましい。本発明による二次粒子径が葡萄状で比表面積が小さいリチウムマンガン複合酸化物は電池活物質としての使用時に充放電容量が大きく、サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。二次粒径は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ に分布してよいが、その分布範囲が狭く $1 \sim 70 \mu\text{m}$ に分布することがより好ましい。

【0017】

本発明のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法は、特定の粒形状を有する ϵ -二酸化マンガンを水溶性リチウム化合物を所定の割合で湿式混合し、該混合物を、原料の前記二酸化マンガンの粒形状を維持して乾燥した後、熱処理することを特徴とする。

【0018】

前記 ϵ -二酸化マンガンは、X線回折法による結晶形が ϵ - MnO_2 であり、具体的にはX線回折図のピークがJCPDS: No. 30-820に示される ϵ - MnO_2 に一致し又は同等で

[0016]

Furthermore, $0.1\text{-}10\text{m}^2/\text{g}$ of a specific surface area is good and $0.1\text{-}5.0\text{m}^2/\text{g}$ is more preferable with the objective in order to form a precise active-material layer and make the elution of Mn to be the minimum at high temperature.

Lithium manganese complex oxide with a small specific surface area and whose the second particle diameter is in the shape of a grape by this invention has a large charge-and-discharge capacity at the time of the use as a battery active material, it can obtain the secondary cell excellent in the cycle property.

A secondary particle diameter may be distributed over 1 to 100 micrometer.

However, it is more preferable that the range is narrowly distributed over 1 to 70 micrometer.

[0017]

The manufacturing method of lithium manganese complex oxide of this invention is that it carries out the wet blending of ϵ -manganese dioxide which has the shape of a specific grain shape, and the water-soluble lithium compound at fixed ratio, and it carries out heat-processing this blend, after drying while maintaining the grain shape of said manganese dioxide of a raw material.

[0018]

As for the said ϵ -manganese dioxide, if the crystal form according to a X ray diffraction method is ϵ - MnO_2 , and the peak of a X-ray-diffraction figure is specific to or equivalent to ϵ - MnO_2 shown in JCPDS: No. 30-820, it is good.

あればよい。つまり、本発明の製法は、従来の LiMn_2O_4 の合成原料として使用されている電解合成法及び化学合成法による $\gamma\text{-MnO}_2$ や二酸化マンガンを 550°C 以上の温度で熱処理して得られる Mn_2O_3 を原料としたものではない。

【0019】

また、前記 ε -二酸化マンガンは、比表面積が $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均二次粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では水溶性リチウム化合物との湿式混合時に不均一な部分が生じること、及び生成 LiMn_2O_4 の形状が葡萄房状を維持できなくなり、本発明の目的とする均一組成を持つリチウムマンガン複合酸化物を得ることができない。一方、比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると飛散等で取り扱い難くなり、製造上好ましくない。また、平均二次粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ を超える物を使用すると水スラリー中でマンガン化合物の沈降分離を起こさないために、より強力な攪拌あるいは粉砕工程が必要となり好ましくない。

That is, the manufacturing method of this invention is not what it used Mn_2O_3 obtained by heat-processing the $\gamma\text{-MnO}_2$ and manganese dioxide by the electrolytic synthesis method and the chemo-synthesizing method which are used as a composition raw material of LiMn_2O_4 of the past at the temperature of 550°C or more as the raw material.

[0019]

Moreover, as for said ε -manganese dioxide, the specific surface area is $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$, and preferably it is $150\sim200\text{ m}^2/\text{g}$.

The average second particle diameter is $50\text{ }\mu\text{m}$ or less, preferably it is $30\text{ }\mu\text{m}$ or less.

If a specific surface area is under $100\text{ m}^2/\text{g}$, the un-uniform part arises at the time of a wet blending with a water-soluble lithium compound, and it becomes impossible for the shape of LiMn_2O_4 to maintain in the shape of a grape fringe, and it cannot obtain lithium manganese complex oxide with the uniform composition which is the objective of the invention.

On the other hand, if a specific surface area exceeds $300\text{ m}^2/\text{g}$, it will become difficult to deal with it by scattering etc.

It is not desirable on manufacture.

Moreover, if it the uses the thing whose average second particle diameter exceeds $50\text{ }\mu\text{m}$, in order not to cause the sedimentation of a manganese compound in a water slurry, more powerful churning or a pulverization process is needed, and it is not desirable.

【0020】

前記 ε -二酸化マンガンは、代表的には硫酸マンガン水溶液に酸素を含むオゾンガスを通気してMnイオンを酸化することにより沈殿を生成させ、該沈殿をろ別、水洗、乾燥することにより作製できる。

[0020]

Said ε - manganese dioxide forms precipitation typically by aerating the ozone gas which contains oxygen in a manganese-sulfate aqueous solution, and oxidizing Mn ion. It is producible by performing filtered separation, rinsing and drying this precipitation.

【0021】

本発明に用いる水溶性リチウム化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム1水塩等を挙げることができるが、水への溶解度の大きい水酸化リチウム又は水酸化リチウム1水塩がより好ましい。

[0021]

As a water-soluble lithium compound which it uses for this invention, it can mention the lithium carbonate, lithium hydroxide, a lithium hydroxide monohydrate, etc. However, lithium hydroxide or the lithium hydroxide monohydrate whose solubility to water is large is more preferable.

【0022】

前記 ε -二酸化マンガンと水溶性リチウム化合物の混合比は、Li/Mnのモル比で0.50~0.60であり、好ましくは0.51~0.55である。0.50未満の場合、リチウム二次電池としたときの充放電容量のサイクル劣化が大きく、良好な電池特性を示さない。この理由は第3成分添加によるサイクル特性の改善に報告されている様に第3成分としてLiが作用しているためと考えられる。また、Li/Mnのモル比が0.60より大きい場合は LiMn_2O_4 以外の生成物、例えば Li_2Mn

[0022]

The mix ratio of said ε - manganese dioxide and a water-soluble lithium compound is 0.50-0.60 in the molar ratio of Li/Mn. Preferably it is 0.51-0.55. In the case of less than 0.50, cycle degradation of the charge-and-discharge capacity when considering it as a lithium secondary battery is large, and good battery property is not shown. This reason is considered because Li is acting as 3rd component as reported on the improvement of the cycle property by adding 3rd component. Moreover, when the molar ratio of Li/Mn is larger than 0.60, products other than LiMn_2O_4 , for example, Li_2MnO_3 is formed, and the pure part of LiMn_2O_4 falls, it becomes the cause of a

O_3 が生成し、 $LiMn_2O_4$ の純度が低下し、電池容量の低下原因となり、好ましくない。

【0023】

湿式混合液のスラリー濃度はLi原料が0.48～4.8 mol/L、Mn原料が0.50～10.0 mol/Lでよい。前記範囲より濃度が高いと均一混合に強い攪拌力が必要となる。又、乾燥時の配管閉塞のトラブル原因となり好ましくない。前記範囲より濃度が低いと蒸発水分量が増加し、乾燥コストが上がり好ましくない。

【0024】

前記乾燥方法は噴霧乾燥、流動層乾燥、転動造粒乾燥、あるいは凍結乾燥を単独又は組み合わせて使用できる。乾燥物を大気中で熱処理する。熱処理は500～1000℃の温度で一度の熱処理で良いが、より好ましくは700～850℃がよい。500℃未満ではマンガン化合物とリチウム化合物の反応が十分でない。1000℃を越えた場合、焼結が起こり本発明の二次粒子形状が保てなくなり、電池特性の悪いものになってしまう。

decline of battery capacity, and it is not desirable.

[0023]

The slurry concentration of a wet mixed liquid can be from 0.48 to 4.8 mol/L of Li raw materials, and 0.50 to 10.0 mol/L of Mn raw materials.

When the concentration is higher than said range, strong churning power for homogeneous mixing is needed.

Moreover, it becomes the cause of a trouble of the piping blockade at the time of drying and it is not desirable.

If the concentration is lower than said range, evaporation water amount will increase, the drying cost goes up and it is not desirable.

[0024]

Said drying method can be used spray drying, a fluidized bed drying, roll granulation drying, or lyophilization separately or in combination.

It heat-processes a dried product in atmospheric air.

Heat processing can be performed at the temperature of 500 - 1000 degrees C at one-time heat processing.

However, more preferably, 700 - 850 degrees C is good.

If it is less than 500 degrees C, the reaction of a manganese compound and a lithium compound is not enough.

When 1000 degrees C is exceeded, sintering takes place and it becomes impossible to maintain the second-particle shape of this

invention.

It will become a thing with a bad battery property.

【0025】

上記により合成したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用して電池用正極とし、負極としてLi金属を使用してリチウム電池を作製した場合は後述するように、充・放電での電圧が3.9～4.1Vを有し、120mAh/g以上の初期放電容量を有し、20サイクル目の容量劣化が20%以下のリチウム二次電池を得ることができる。

[0025]

When producing a lithium cell by letting lithium manganese complex oxide compounded by the above as a battery positive electrode using as a positive electrode active material, and using Li metal as a negative electrode, as it may mention later, it can obtain the lithium secondary battery whose voltage 3.9-4.1V in charge and discharge, whose initial-stage discharge capacity is 120 mAh/g or more, and the 20th cycle capacity degradation is 20 % or less.

【0026】**【実施例】**

本発明の実施例及び比較例を図面を参照しながら説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。なお、反応生成物の同定及び結晶構造はX線回折(RIGAKU Cu-K α 50kV 200mA)により調べた。粒子の形状は走査型電子顕微鏡(日本電子製)により観察し、粒度分布はレーザー回折・散乱法(HONEYWELL社 マイクロトラック粒度分布計)により測定した。又、比

[0026]**[EXAMPLES]**

It demonstrates the Example of this invention, and Comparative Example, referring to drawing. This invention is not limited to this Example. In addition, it examined identification and crystal structure of a reaction product by X-ray diffraction (RIGAKU Cu-K α 50kV 200mA). It observes the shape of particles with the scanning election microscope (made by JEOL), it measured the particle size distribution by the laser diffracting and scattering method (HONEYWELL Microtrac particle size distribution measurement apparatus). Moreover, it measured the specific surface area

表面積はBET一点法により測定した。 by the BET one point method.

【0027】

[0027]

【実施例1】

[EXAMPLE 1]

0.1 mol/L 硫酸マンガ
および、0.5 mol/L 硫酸
を含む水溶液を 30℃ の恒温槽
内にいれ、オゾン濃度が 20 g
/Nm³ のオゾンを含む酸素ガ
スを 5.5 時間通じ、酸化反応
を行った。得られた固形物をろ
過後、水洗し 110℃ で乾燥し
た。図 1 は X 線回折図を示す。
生成物は JCPDS : No. 3
0-820 の ε-MnO₂ と同
様の回折パターンを示した。比
表面積は 174 m²/g で、粒度
分布測定より求めたメジアン径
は 21 μm であった。EDTA
法により、Mn 含有量を分析し
た結果、Mn 含有量は 54.6 %
であった。

It puts in the 0.1-mol/L manganese sulfate and
the aqueous solution containing a 0.5-mol/L
sulfuric acid in a 30-degree C thermostat, it let
the oxygen gas containing the ozone whose
ozone concentration is of 20 g /Nm³ pass
through for 5.5 hours, and it performed the
oxidation reaction.

After filtering the obtained solid substance, it
rinsed and dried at 110 degrees C.

FIG. 1 shows a X-ray-diffraction figure.

The product showed the diffraction pattern
similar to ε-MnO₂ of JCPDS:No. 30-820.

The specific surface area was 174m²/g and the
median size for which it required from the
particle-size-distribution measurement was 21
micrometer.

As a result of analyzing Mn content by EDTA
method, the Mn content was 54.6%.

【0028】

[0028]

上記 ε-MnO₂ と 2.86 mol
/L の LiOH・H₂O 水溶液
を Li/Mn モル比 0.515
で湿式混合した。混合物を 11
0℃ で噴霧乾燥した後、該乾燥
物を大気中 850℃ で 6 時間熱
処理し、リチウムマンガ複合
酸化物を作成した。

It carried out the wet blending of the
above-mentioned ε-MnO₂ and the 2.86 mol/L
LiOH・H₂O aqueous solution at Li/Mn molar
ratio of 0.515.

After carrying out spray drying of the blend at
110 degrees C, it heat-processes this dried
product at 850 degrees C among atmospheric
air for 6 hours, it made lithium manganese
complex oxide.

【0029】

この試料に対し、CuをターゲットとしたX線回折、比表面積の測定および走査型電子顕微鏡写真の撮影を行った。図2はX線回折図を示す。生成物はJCPDS:No. 35-782の LiMn_2O_4 と同様の回折パターンを示した。比表面積は $1.9\text{ m}^2/\text{g}$ であり、メジアン径は $19\text{ }\mu\text{m}$ であった。図3は生成物のSEM写真を示す。SEM写真より生成物の二次粒子形状は葡萄状であることが判る。

【0030】

次に上記乾燥焼成未粉碎物を活物質として正極電極合剤を作製した。活物質として得られたリチウムマンガン複合酸化物82重量部と、導電助剤としてアセチレンブラック9重量部と、結着剤としてフッ素樹脂9重量部を、溶剤としてn-メチル-2-ピロリドンを用い混合した。上記電極合剤をドクターブレード法でアルミ箔へ乾燥後の重量が $0.01\text{ g}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。 150°C で真空乾燥後、初期電極合剤の厚みに対し80%にロールプレスした。 1 cm^2 の面積で打ち抜き後、図4に示すコイン電池の正極4とした。

[0029]

It performed the X-ray diffraction which targeted Cu, a measurement of a specific surface area, and imaging of a scanning electron micrograph to this sample.

FIG. 2 shows a X-ray-diffraction figure.

The product showed the diffraction pattern similar to LiMn_2O_4 of JCPDS:No. 35-782.

A specific surface area is $1.9\text{ m}^2/\text{g}$.

The median size was 19 micrometer.

FIG. 3 shows the SEM photography of a product.

SEM photography shows that the second-particle shape of a product is a grape-like.

[0030]

Next, it produced the positive-electrode electrode mixture by making the above-mentioned dried baked non-ground products into an active material.

It used 82 weight-parts of lithium manganese complex oxide obtained as an active material, 9 weight-parts of acetylene black as a conductive support agent, 9 weight-parts of fluorine resin as a binder, n-methyl-2-pyrrolidone as solvent, and mixed.

It applied the above-mentioned electrode mixture so that the weight of after drying might become $0.01\text{ g}/\text{cm}^2$ to an Aluminium foil by a doctor blade method.

It made the roll press 80% to the thickness of an initial-stage electrode mixture after vacuum-drying at 150°C .

It made it as the positive electrode 4 of the coin battery shown in FIG. 4 after the punching in the

area of 1cm^2 .

【0031】

図4において、負極5は金属Li板を、電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの等容量混合物に LiPF_6 を 1mol/L 溶解させたものを、セパレーター6はポリプロピレン多孔膜を使用した。正極、負極をそれぞれ収容した正極ケース2、負極ケース1を含めた電池全体の大きさは外形約 20mm 、高さ約 3mm であった。

[0031]

In FIG. 4, as for the negative electrode 5, it used a metal Li board, as for electrolyte, it used the thing, in which it let 1mol/L of LiPF_6 s dissolve in the equal-volumes blend of ethylene carbonate and a dimethyl carbonate, and as for separator 6, it used the polypropylene porous film.

The size of the whole battery including the positive-electrode case 2. and negative-electrode case 1 where it each accommodated the positive electrode and the negative electrode was about 3mm of height and about 20mm of contour.

【0032】

上記により作製したコイン電池を用いて電流密度 0.2mA/cm^2 の定電流で 4.3V まで充電し、さらに定電圧で電流値が $1\mu\text{A}$ 以下になるまで充電し、その後、 3.0V まで放電した。このサイクルを20回繰り返した。図5（実線）は、本実施例のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、Li金属を負極としたコイン電池の充・放電曲線を示す。これより、本実施例のコイン電池は、1サイクル目の放電容量は 127mAh/g であり、20サイクル目の放電容量は 120mAh/g で、放電容量維持率は94%であった。

[0032]

It charges to 4.3V by the constant current of current-density 0.2mA/cm^2 using the coin battery produced by the above, furthermore, it charges until an electric-current value becomes $1\mu\text{A}$ or less with a constant voltage, after that, it discharged to 3.0V .

It repeated this cycle 20 times.

In FIG. 5 (continuous line) shows the charge-and-discharge curve of the coin battery where lithium manganese complex oxide of this Example is a positive electrode active material, and Li metal is the negative electrode.

From this, the discharge capacity of the first cycle of the coin battery of this Example is 127mAh/g .

The discharge capacity of the 20th cycle was 120mAh/g , and the discharge capacity maintenance factor was 94%.

【0033】

【比較例】

電解法二酸化マンガンをMn源とする以外は実施例1と同様の手法で合成を行った。使用した電解法二酸化マンガンは、JCPDS:No. 14-644の γ -MnO₂と同様の回折パターンを示した。比表面積は47 m²/gで、粒度分布測定より求めたメジアン径は3.5 μ mであった。EDTA法により、Mn含有量を分析した結果、Mn含有量は58.6%であった。

【0034】

上記 γ -MnO₂と2.86 mol/LのLiOH・H₂O水溶液をLi/Mnモル比0.515で湿式混合した。以下実施例と同様に乾燥・熱処理を行った。

【0035】

この試料に対し、CuをターゲットとしたX線回折、比表面積の測定および走査型電子顕微鏡写真の撮影を行った。生成物のX線回折図はJCPDS:No. 35-782のLiMn₂O₄と同様の回折パターンを示した。比表面積は2.4 m²/gであり、メジアン径は22 μ mであ

[0033]

[COMPARATIVE EXAMPLES]

It performed composition by the procedure similar to Example 1 except using the electrolysis manganese dioxide as the source of Mn.

The used electrolysis manganese dioxide showed the diffraction pattern similar to γ -MnO₂ of JCPDS:No. 14-644.

The specific surface area was 47 m²/g and the median size which it required from the particle-size-distribution measurement was 3.5 micrometer.

As a result of analyzing Mn content by EDTA method analyzed, Mn content was 58.6%.

[0034]

It carried out the wet blending of the 2.86 mol/L LiOH・H₂O aqueous solution and the above-mentioned γ -MnO₂ by Li/Mn molar ratio 0.515.

It performed drying and heat processing like the Example below.

[0035]

It performed the X-ray diffraction which targeted Cu, and a measurement of a specific surface area, and imaging of a scanning electron micrograph to this sample.

The X-ray-diffraction figure of a product showed the diffraction pattern similar to LiMn₂O₄ of JCPDS:No. 35-782.

A specific surface area is 2.4 m²/g.

The median size was 22 micrometer.

った。

【0036】

実施例と同様の手法でコイン電池を作製し、充・放電試験を実施した。図5（破線）は、本比較例のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質とし、Li金属を負極としたコイン電池の放電曲線を示す。これより、本比較例のコイン電池は、1サイクル目の放電容量は117mAh/gであり、20サイクル目の放電容量は81mAh/gで、放電容量維持率は69%であった。

【0037】

実施例と比較例の比較から、明らかな様に比表面積が100～300m²/gの ϵ -MnO₂を原料に葡萄状形状をもつリチウムマンガン複合酸化物を合成することが可能であり、このリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池は、 γ -MnO₂を原料として同様の手法で合成したリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池と比べ、より高い初期放電容量を有し、サイクル劣化も少ない。

【0038】**[0036]**

It produces a coin battery by the procedure similar to an Example, it implemented the charge-and-discharge test.

FIG. 5 (broken line) shows the discharge curve of the coin battery where the lithium manganese complex oxide of this Comparative Example is a positive electrode active material, and Li metal is the negative electrode.

From this, the discharge capacity of the 1st cycle of the coin battery of this Comparative Example is 117 mAh/g.

The discharge capacity of the 20th cycle was 81 mAh/g, and the discharge capacity maintenance factor was 69%.

[0037]

It is clear from the comparison of an Example and Comparative Example that it is possible to synthesise lithium manganese complex oxide which has a grape-like shape by using ϵ -MnO₂ whose specific surface area is 100-300m²/g as a raw material, and the coin battery which uses this lithium manganese complex oxide as a positive electrode active material has a higher initial-stage discharge capacity compared with the coin battery which uses lithium manganese complex oxide, which is compounded using γ -MnO₂ as a raw material by the similar procedure, as a positive electrode active material, and there is also little cycle degradation.

[0038]

【発明の効果】

本発明により、リチウムマンガ
ン複合酸化物の原料として平均
二次粒径が $50\ \mu\text{m}$ 以下で B E
T 比表面積が $100\sim300\text{m}^2/\text{g}$ の $\epsilon\text{-MnO}_2$ を原料と
し、葡萄状の形状を有するリチ
ウムマンガ
ン複合酸化物が提供
でき、粉碎や繰返し熱処理の
工程無しに、又、Mn を他の異
種元素で置換することなしに、
高い充放電容量を有し、サイク
ル特性に優れた非水電解液二次
電池が供給できる。

[ADVANTAGE OF THE INVENTION]

By this invention, it can provide lithium
manganese complex oxide as a raw material of
the lithium manganese complex oxide which
has a grape-like shape, and uses $\epsilon\text{-MnO}_2$ in
which the average second particle diameter is
50 micrometer or less, and the
BET-specific-surface-area is $100\text{-}300\text{m}^2/\text{g}$ as a
raw material, and without the process of
pulverization or repeating heat processing, and
without substituting Mn with another different
types of element, it can supply the
non-aqueous-electrolyte secondary cell which
has a high charge-and-discharge capacity, and
is excellent in the cycle property.

【図面の簡単な説明】**[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]****【図 1】**

実施例で作製したマンガ
ン酸化物の X 線回折図。

[FIG. 1]

The X-ray-diffraction figure of the manganic
acid compound produced in the Example.

【図 2】

実施例で作製したリチウムマン
ガ
ン複合酸化物の X 線回折図。

[FIG. 2]

The X-ray-diffraction figure of lithium
manganese complex oxide produced in the
Example.

【図 3】

実施例で作製したリチウムマン
ガ
ン複合酸化物の S E M 写真。

[FIG. 3]

SEM photography of lithium manganese
complex oxide produced in the Example.

【図 4】

実施例及び比較例で作製したリ

[FIG. 4]

Model of the coin battery in which it uses lithium

チウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池の模式図。

manganese complex oxide produced by an Example and Comparative Example as a positive electrode active material.

【図 5】

実施例及び比較例のリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として使用したコイン電池の第 1 サイクル目及び第 20 サイクル目の充・放電曲線を示す図で、実線のカーブは実施例の充・放電曲線を、破線のカーブは比較例の充・放電曲線を示す。

[FIG. 5]

It is the figure showing the charge-and-discharge curve of the 1st cycle and the 20th cycle of the coin battery in which it uses lithium manganese complex oxide of an Example and Comparative Example as a positive electrode active material. The curve of a continuous line shows the charge-and-discharge curve of an Example, and the curve of a broken line shows the charge-and-discharge curve of Comparative Example.

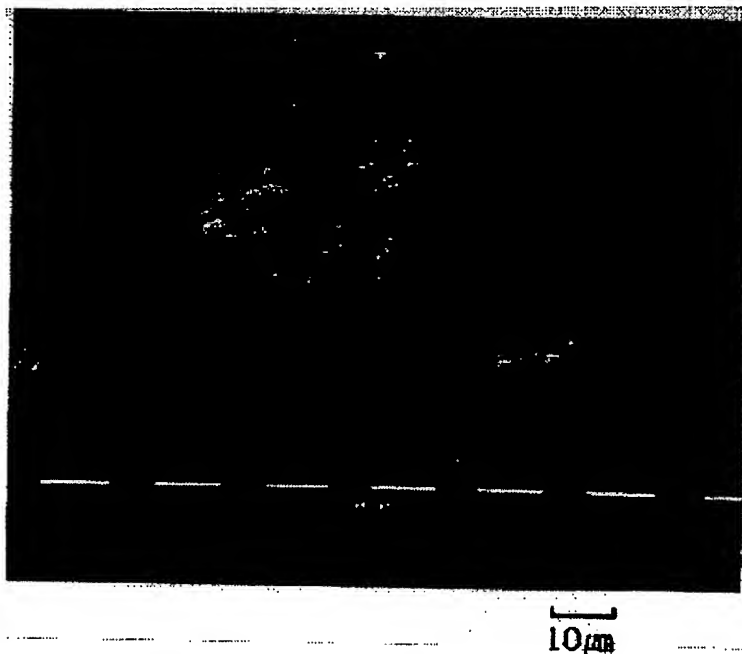
【符号の説明】

- 1 及び 2 ケース
- 3 ガasket
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ

[DESCRIPTION OF SYMBOLS]

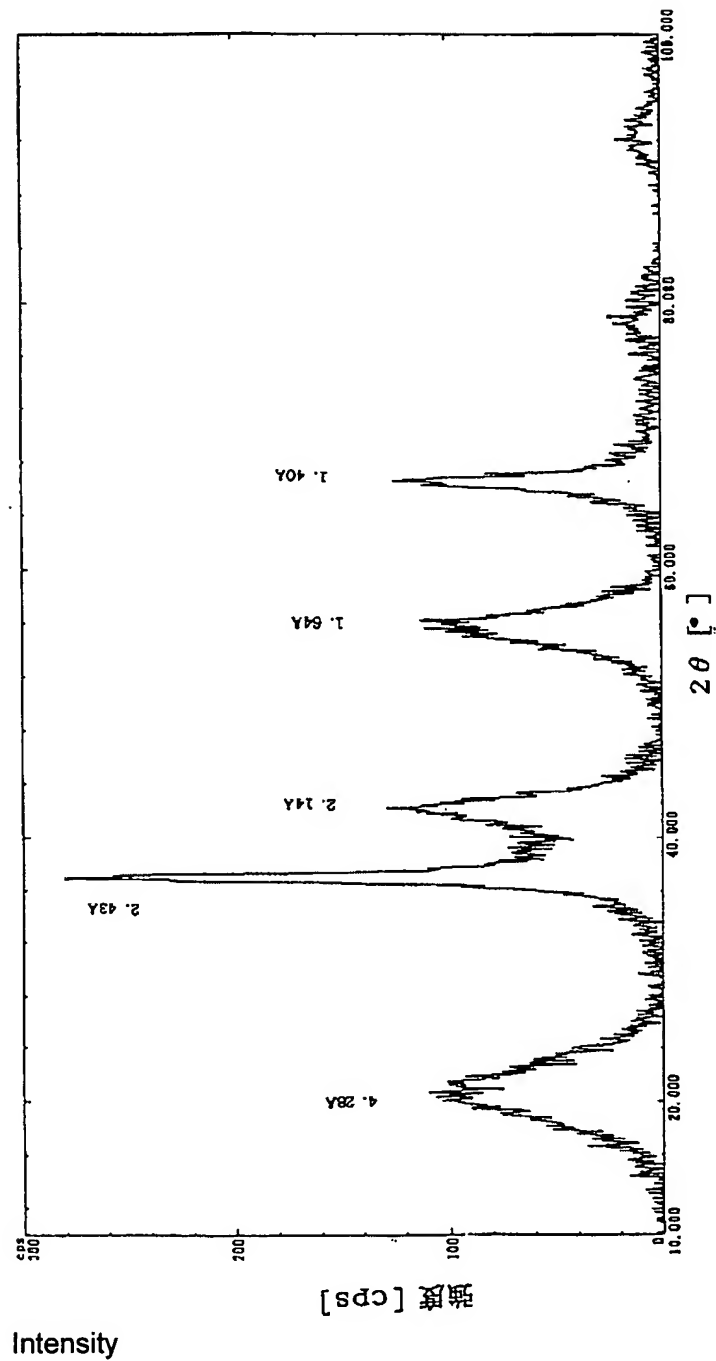
- 1 and 2 case
- 3 Gasket
- 4 Positive electrode
- 5 Negative electrode
- 6 Separator

【図 3】**[FIG. 3]**



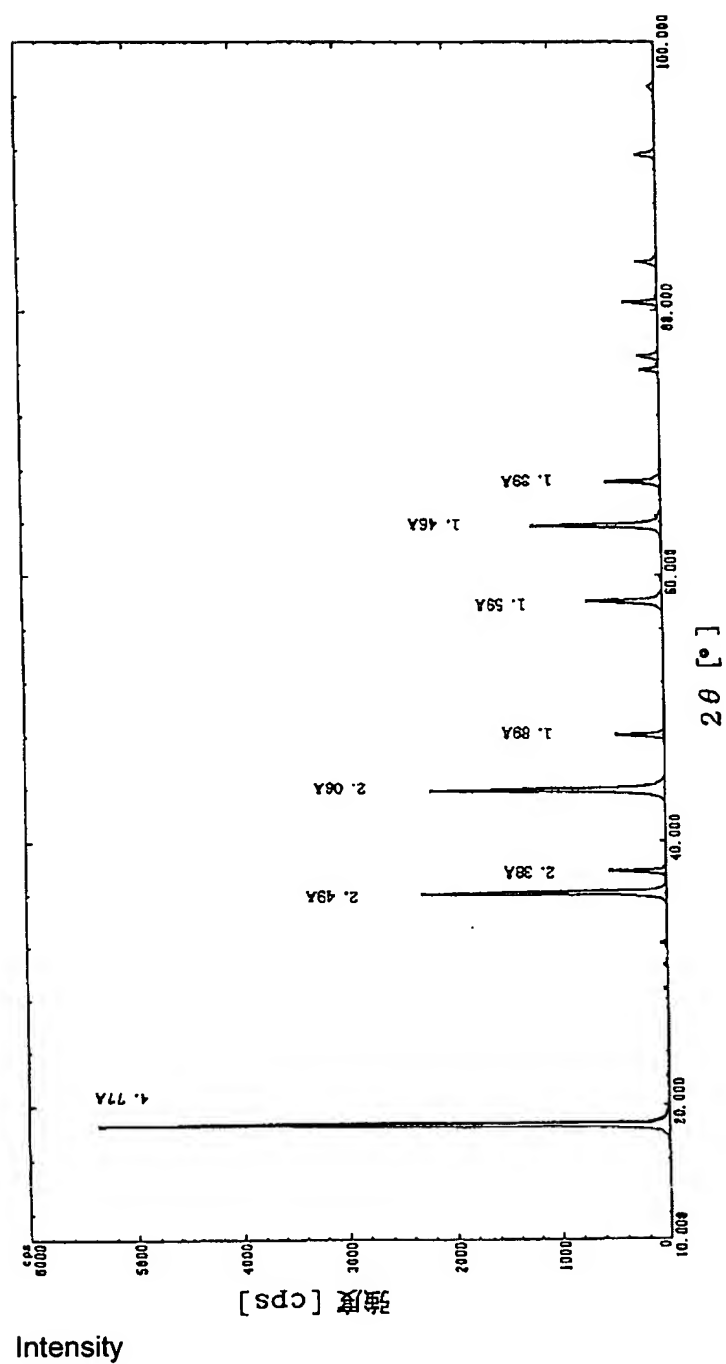
【図 1】

[FIG. 1]



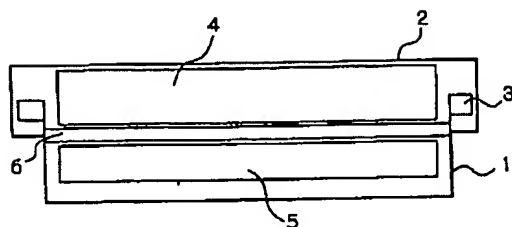
【図 2】

[FIG. 2]



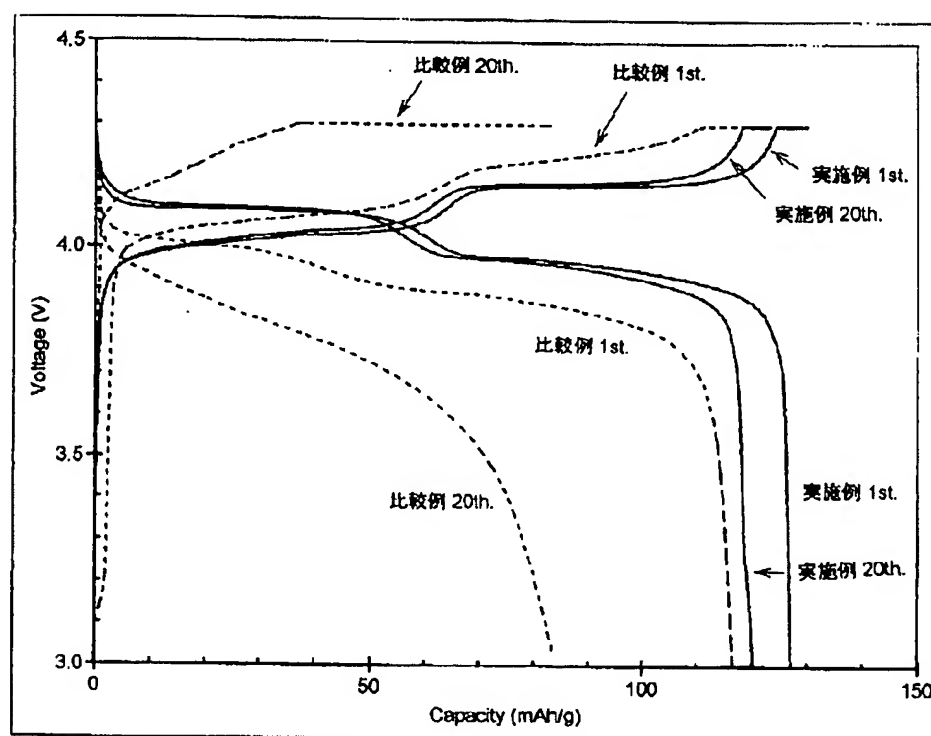
【図 4】

[FIG. 4]



【図 5】

[FIG. 5]



Comparative example 20th

Comparative example 1st

Example 1st

Example 20th

Comparative example 1st

Example 1st

Comparative example 20th

Example 20th

THOMSON SCIENTIFIC TERMS AND CONDITIONS

Thomson Scientific Ltd shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Thomson Scientific translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Thomson Scientific Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our website: ["www.THOMSONDERWENT.COM"](http://www.THOMSONDERWENT.COM) (English)
 ["www.thomsonscientific.jp"](http://www.thomsonscientific.jp) (Japanese)